



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planché', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 27 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0211991 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 27 SEP. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr Henry NEEL - Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1871 BPI HN/CV			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	N° <input type="text"/> Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation FRANCE Date <input type="text"/> N° 02 09024 Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		1 3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 27 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0211991 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		AM 1871 BPI HN/CV	
6 MANDATAIRE			
Nom		NEEL	
Prénom		Henry	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.65	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		henry-andre.neel@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF

[Domaine de l'invention]

5

Le PVDF (polyfluorure de vinylidène) en raison de sa très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement et aux produits chimiques est utilisé pour protéger des objets ou des matériaux. De plus il est apprécié pour son aspect brillant et sa résistance aux graffitis. On est donc amené à revêtir
10 toutes sortes de substrats avec un film de PVDF. Cependant le PVDF adhère très mal sur la plupart des substrats, il est donc nécessaire de disposer une composition adhésive entre le PVDF et le substrat. La présente invention concerne cette composition.

Avantageusement cette composition est coextrudée avec le PVDF pour
15 former un film bicouche puis ce film est ensuite fixé sur le substrat par exemple par pressage à chaud. On peut aussi disposer le film bicouche dans un moule, la couche de PVDF étant disposée contre la paroi du moule, puis injecter le substrat à l'état fondu dans le moule. On peut aussi, selon la nature du substrat, coextruder le PVDF, la composition adhésive et le substrat pour
20 obtenir directement le substrat revêtu de PVDF et la composition adhésive étant entre le PVDF et le substrat.

[L'art antérieur et le problème technique]

25 Le brevet **GB 1578517** décrit de l'ABS revêtu par un film de PVDF, une couche de polyuréthane peut être disposée entre le PVDF et l'ABS.

Le brevet **US 4226904** décrit du PMMA recouvert par un film de PVDF. Pour améliorer l'adhésion on dépose sur le film de PVDF une solution de PMMA dans le diméthylformamide et après évaporation du solvant on presse le
30 film de PVDF sur le PMMA.

Le brevet **US 4415519** décrit un substrat en ABS ou en PVC recouvert par un film de PVDF, un adhésif est disposé entre le PVDF et le substrat. Cet adhésif peut être soit du PMMA soit un mélange en poids de 40% de PMMA,

30% de PVDF et 30% d'ABS soit encore un mélange en poids de 30% de PMMA, de 40% d'un dérivé polyacrylique et de 30% d'ABS.

Le brevet **US 4364886** décrit un substrat en ABS ou en polyester insaturé recouvert par un film de PVDF, un adhésif est disposé entre le PVDF
5 et le substrat. Cet adhésif est un mélange en poids de 30% de PMMA, de 40% d'un élastomère acrylique et de 30% d'ABS.

Le brevet **US 5242976** décrit une composition coextrudable avec le PVDF pour le faire adhérer sur des substrats. La composition est un mélange
10 en poids de 27 à 50% de PMMA, de 17,5 à 36,5% de PVDF et de 25 à 47,45% d'un élastomère acrylique.

Dans tous ces arts antérieurs ci dessus il n'est pas fait mention d'additifs anti UV dans la composition adhésive.

Le brevet **EP 733 475 B1** décrit des substrats revêtus de PVDF, la structure comprend successivement le substrat, une couche adhésive, une
15 couche de PVDF rendue opaque aux UV et au rayonnement visible et une couche de PVDF. On obtient la couche de PVDF opaque en ajoutant au PVDF un produit choisi parmi les oxydes de métaux, les pigments et les benzophénones. Les exemples n'illustrent que le PVDF chargé avec 15% en poids d'oxyde de zinc.

20 Le brevet **US 5256472** décrit des films bicouches comprenant une première couche constituée essentiellement de PVDF et d'une quantité minoritaire de PMMA et une deuxième couche destinée à assurer l'adhésion sur un substrat. Cette couche adhésive est constituée en poids de 50 à 95 (de préférence 70 à 90) parties de PMMA, de 5 à 50 (de préférence 10 à 30) parties
25 de PVDF et de 0,1 à 15 parties d'un absorbeur UV. Il est expliqué que la présence de l'absorbeur UV est nécessaire parce que cette couche adhésive est sensible au rayonnement et que si on ne met pas d'absorbeur UV alors l'adhésif se détruit et la couche constituée essentiellement de PVDF se décolle du substrat. Le PMMA désigne les homopolymères du méthacrylate de méthyle
30 ou les copolymères du méthacrylate de méthyle avec un monomère copolymérisable et aussi les mélanges avec un caoutchouc acrylate (acrylate rubber) mais sans préciser les proportions de PMMA et de caoutchouc. Il est

précisé aussi que si la proportion de PMMA est inférieure à 50 parties il y a exsudation de l'anti UV. Ce document ne le précise pas mais on a découvert que cette exsudation nuit à la transparence des films et surtout provoque un décollement. De plus ces films n'ont aucune tenue mécanique ce qui rend leur manipulation difficile. Il est nécessaire que la couche adhésive contienne un élastomère, en effet sans élastomère l'adhésion n'est pas bonne et le film n'a pas de tenue mécanique. Selon l'enseignement de **US 5242976** déjà cité cette proportion doit être entre 25 et 47,45% mais ces proportions provoquent un défaut de résistance au rayonnement.

On a maintenant trouvé une composition coextrudable avec le PVDF telle que les anti UV n'exsudent plus, telle que le film bicouche PVDF / composition coextrudable ait une bonne tenue mécanique, qui provoque une excellente adhésion de la couche de PVDF sur le substrat et qui résiste au rayonnement.

15

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :

- 20 à 40 parties de PVDF,
- 40 à 60 parties de PMMA,
- 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

25

L'invention concerne aussi des films coextrudés constitués :

- d'une couche de la composition coextrudable précédente (aussi appelée couche adhésive) et directement attachée à celle ci,
- une couche à base de PVDF comprenant comme constituants principaux 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement 50 à 0 parties de PMMA (cette couche est aussi appelée par simplification "couche de PVDF").

Selon une deuxième forme de l'invention la couche de PVDF se présente sous forme de 2 couches :

- 5 • l'une disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 90 parties de PVDF pour respectivement 50 à 10 parties de PMMA,
- l'autre (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

10

Ces films présentent des propriétés mécaniques suffisantes pour permettre leur manipulation, leur mise en œuvre et leur utilisation comme revêtement transparent à la lumière visible mais opaque aux rayonnements UV.

- 15 L'invention concerne aussi les substrats revêtus de ce film, la composition coextrudable (adhésive) étant disposée contre le substrat.

[Description détaillée de l'invention]

- 20 **S'agissant du PVDF** on désigne ainsi les PVDF, homopolymères du fluorure de vinylidène (VF2) et les copolymères du fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère copolymérisable avec le VF2. Avantageusement le comonomère est fluoré, il peut être choisi par exemple parmi le fluorure de vinyle; le
- 25 trifluoroethylene (VF3); le chlorotrifluoroethylene (CTFE); le 1,2-difluoroethylene; le tétrafluoroethylene (TFE); l'hexafluoropropylene (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(methyl vinyl)ether (PMVE), le perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro(1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD). De
- 30 préférence le comonomère éventuel est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE).

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

S'agissant du PMMA on désigne ainsi les homopolymères du méthacrylate de méthyle et les copolymères contenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle. A titre d'exemple de comonomère on peut citer par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène, l'isoprène. Des exemples de (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4^{ème} édition dans le Vol 1 pages 292-293 et dans le Vol 16 pages 475-478. Avantageusement le PMMA peut contenir 0 à 20% en poids et de préférence 5 à 15% d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle. Le PMMA peut être fonctionnalisé c'est à dire qu'il contient par exemple des fonctions acide, chlorure d'acide, alcool, anhydride. Ces fonctions peuvent être introduites par greffage ou par copolymérisation. Avantageusement c'est une fonction acide apportée par le comonomère acide acrylique. Deux fonctions acide acrylique voisines peuvent se deshydrater pour former un anhydride. La proportion de fonctions peut être de 0 à 15% en poids du PMMA comprenant les fonctions éventuelles.

Le MVI (melt volume index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) du PMMA peut être compris entre 2 et 15 cm³/10 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg.

S'agissant de l'élastomère acrylique on désigne ainsi les élastomères à base d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, les (méth)acrylate d'alkyle et les core shell (cœur écorce). S'agissant du copolymère cœur – écorce il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique, la taille des particules est en général inférieure au µm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm.

A titre d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (meth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre (meth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique. Le (meth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle.

Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère cœur écorce peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(meth)acryliques de polyols tels que le di(meth)acrylate de butylène et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, un autre (meth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. A titre

d'exemple on peut citer des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur – écorce ayant deux écorces , l'une en polystyrène et l'autre à l'exterieur en PMMA. Des exemples de copolymère ainsi
5 que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : US 4 180 494, US 3 808 180, US 4096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704, US5773520.

Avantageusement le cœur représente, en poids, 70 à 90% du copolymère cœur écorce et l'écorce 30 à 10%.

10 A titre d'exemple de copolymère on peut citer celui constitué (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

15 A titre d'autre exemple on peut citer ceux ayant un cœur en poly(acrylate de butyle) ou en copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et une écorce en PMMA.

Tous ces copolymères cœur écorce sont parfois appelés mou / dur à cause du cœur en élastomère.

20 Il existe aussi d'autres types de copolymères cœur écorce tels que les dur / mou / dur c'est à dire qu'ils ont dans cet ordre un cœur dur, une écorce molle et une écorce dure. Les parties dures peuvent être constituées des polymères de l'écorce des mou / dur précédents et la partie molle peut être constituée des polymères du cœur des mou / dur précédents.

25 On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :
d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,
d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,
d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

30 Il existe encore d'autres types de copolymères cœur écorce tels que les dur (le cœur) / mou / mi dur. Par rapport aux précédents la difference vient de l'écorce extérieure "mi dur" qui est constituée de deux écorces : l'une

intermédiaire et l'autre extérieure. L'écorce intermédiaire est un copolymère du méthacrylate de méthyle, du styrène et d'au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle, le butadiène et l'isoprène. L'écorce extérieure est un PMMA homopolymère ou copolymère.

5 On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :

d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,

d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,

d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle et du styrène,

10 d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

En choisissant les proportions d'élastomère acrylique il faut tenir compte de celui qui peut être déjà contenu dans le PMMA. En effet il existe des qualités commerciales de PMMA dites "qualité choc" qui contiennent des modifiants
15 choc acryliques le plus souvent de type cœur écorce. Ces modifiants choc acryliques peuvent aussi être présents dans le PMMA parce qu'ils ont été introduits au cours de sa polymérisation ou préparés simultanément au cours de sa polymérisation.

20 **S'agissant de l'absorbeur UV** ces produits sont connus en eux mêmes. De tels produits sont cités dans le brevet US 5256472. On utilise avantageusement les benzotriazoles et les benzophénones. A titre d'exemple on peut utiliser les Tinuvin® 213 ou Tinuvin® 109 et de façon préférable le Tinuvin® 234 de la société Ciba Speciality Chemicals.

25

La composition coextrudable avec le PVDF comprend avantageusement:

- 25 à 35 parties de PVDF,
- 45 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 30 • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

La composition coextrudable avec le PVDF comprend de préférence:

- 30 à 35 parties de PVDF,
- 50 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
- 5 • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

La composition coextrudable peut être préparée par mélange du PVDF, du PMMA et de l'élastomère acrylique à l'état fondu dans lequel on ajoute
10 l'absorbeur UV. On utilise avantageusement les dispositifs de mélange des thermoplastiques.

S'agissant du film coextrudé constitué de la composition coextrudable et de la couche de PVDF l'épaisseur de la couche de PVDF est avantageusement comprise entre 2 et 50 μm et celle de la composition coextrudable entre 10 et
15 100 μm .

Avantageusement la couche à base de PVDF comprend comme constituants principaux 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement 30 à 0 parties de PMMA et de préférence 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA.

20

Selon une deuxième forme de l'invention la couche de PVDF se présente sous forme de 2 couches :

- l'une disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 90 parties de PVDF pour respectivement 50
25 à 10 parties de PMMA,
- l'autre (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA

30 C'est à dire que les films de l'invention comprennent dans l'ordre :

- une couche coextrudable de la composition de l'invention (la couche adhésive),

- une couche disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 90 parties de PVDF pour respectivement 50 à 10 parties de PMMA,
- 5 • une couche (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

Avantageusement la couche extérieure comprend comme constituants principaux 85 à 100 parties de PVDF pour respectivement 15 à 0 parties de PMMA et de préférence 90 à 100 parties de PVDF pour respectivement 10 à 0 parties de PMMA.

L'épaisseur de la couche de composition coextrudable est avantageusement comprise entre 10 et 100 μm et celle de chacune des autres couches est avantageusement comprise entre 2 et 50 μm .

L'invention concerne aussi les substrats revêtus de ce film, la composition coextrudable étant disposée contre le substrat.

S'agissant du substrat on peut citer à titre d'exemple :

- 20 • les polymères chlorés : PVC, PVC plastifié, PE chloré
- les polymères et copolymères contenant du styrène tel que ABS, SAN, PS,
- les polyesters saturés (PET, PBT, ...) et copolyesters ou mélanges, les résines polyesters insaturées (SMC),
- les résines époxy et phénoliques,
- 25 • les copolymères de l'éthylène et d'alkylacrylate ou d'acétate (EMA, EVA) fonctionnalisés ou non,
- les PA (polyamides) et CoPA (copolyamides), PEBA, polyesteramides et TPU (polyurethane thermoplastique, abréviation de Thermoplastic polyurethane),
- 30 • EVOH (copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique),
- l'aluminium, l'acier ou des mélanges de métaux,
- les composites à base de lignine,

- les composés acryliques (PMMA, ...),
- le verre,
- les mousses PVC, PU.

5 [Exemples]

On a utilisé les produits suivants :

Kynar® 720 : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10 min (230°C, 5kg).

Kynar® 740 : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 1,1 cm³/10 min (230°C, 5kg).

OROGLAS® BS8 : PMMA de la société ATOGLAS de MVI 4.5 cm³/10 min (230°C, 3.8kg) sous forme de perle contenant un comonomère acrylate de méthyle à hauteur de 12%.

OROGLAS® V 825 T : PMMA de la société ATOGLAS de MVI 2.5 cm³/10 min (230°C, 3,8kg).

Tinuvin® 109 : absorbeur UV de type benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

Tinuvin® 213 : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

Tinuvin® 234 : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

D320 : abréviation de Durastrenght® D320, désigne un élastomère cœur écorce mou / dur dont le cœur est un copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et l'écorce est en PMMA de dimension 80 nm vendu par la société CECA.

Paraloid® KM 355 : désigne un élastomère cœur écorce mou / dur dont le cœur est un homopolymère de l'acrylate de butyle et l'écorce est en PMMA de dimension 150 nm vendu par la société Rhom et Haas.

Les compositions dans les exemples sont en % poids.

Exemple 1 (selon l'invention)

- 5 Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'altuglas BS8 de 15 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 720 31,8%, 51.7% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 15% de D320, ce film présente un allongement rupture de 197%, un haze de 14 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est
10 observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 2 : (selon l'invention)

- 15 Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'altuglas BS8 de 15 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 210%, un haze de 11 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est
20 observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 3 : (selon l'invention)

- 25 Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 de 15 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 109 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 8 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est
30 observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 4 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 de 15 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur
5 suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 213 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 6,5 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

10

Exemple 5 : (Selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 1 de 5 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur
15 suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 6,5 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

20

Exemple 6 : (comparatif)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'oroglas V825T de 15 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur
25 suivant la formulation suivante :Kynar 720 32.5%, 32.5% d'oroglas V825T, 2.5% de Tinuvin 234 et 32.5% de Paraloid KM355, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 15 et après 1 jour passé en étuve une exsudation est observable. Ce film présente une absorbance UV non suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

30

Exemple 7 : (Comparatif)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'oroglas V825T de 15 μm d'épaisseur et un liant de 35 μm d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 720 32.5%, 32.5% d'oroglas V825T, 2.5% de Tinuvin 234 et 32.5% de Durastrength D320, ce film présente une
5 allongement rupture de 150%, un haze de 15 et après 1 jour passé en étuve une exsudation est observable. Ce film présente une absorbance UV non suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

REVENDEICATIONS

- 1 Composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :
- 20 à 40 parties de PVDF,
- 5
- 40 à 60 parties de PMMA,
 - 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
 - 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
 - le total faisant 100 parties.
- 10
- 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle les proportions sont avantageusement:
- 25 à 35 parties de PVDF,
 - 45 à 55 parties de PMMA,
 - 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 15
- 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
 - le total faisant 100 parties.
- 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle les proportions sont avantageusement:
- 20
- 30 à 35 parties de PVDF,
 - 50 à 55 parties de PMMA,
 - 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
 - 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
 - le total faisant 100 parties.
- 25
- 4 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'élastomère acrylique est un copolymère cœur écorce.
- 30
- 5 Composition selon la revendication 4 dans laquelle le copolymère cœur écorce est choisi parmi les mou / dur, les dur / mou / dur et les dur / mou / mi dur.

6 Films coextrudés constitués :

- d'une couche de la composition coextrudable selon l'une quelconque des revendications précédentes et directement attachée à celle ci,
- 5 • une couche à base de PVDF comprenant comme constituants principaux 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement 50 à 0 parties de PMMA

7 Films selon la revendication 6 dans lesquels la couche à base de
10 PVDF comme constituants principaux 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement 30 à 0 parties de PMMA.

8 Films selon la revendication 7 dans lesquels la couche à base de
15 PVDF comme constituants principaux 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA.

9 Films selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans
lesquels l'épaisseur de la couche de PVDF est avantageusement comprise
entre 2 et 50 μm et celle de la composition coextrudable entre 10 et 100 μm .

20

10 Films coextrudés comprenant dans l'ordre :

- une couche coextrudable de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 (la couche adhésive),
- une couche disposée contre la couche coextrudable et comprenant
25 comme constituants principaux 50 à 90 parties de PVDF pour respectivement 50 à 10 parties de PMMA,
- une couche (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

30

- 11 Films selon la revendication 10 dans lesquels la couche extérieure comprend comme constituants principaux 85 à 100 parties de PVDF pour respectivement 15 à 0 parties de PMMA.
- 5 12 films selon l'une quelconque des revendications 10 à 11 dans lesquels l'épaisseur de la couche de composition coextrudable est avantageusement comprise entre 10 et 100 μm et celle de chacune des autres couches est avantageusement comprise entre 2 et 50 μm .
- 10 13 Substrats revêtus d'un film selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, la composition coextrudable étant disposée contre le substrat.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		HN/cv - AM 1871 BPI	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 11 951	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONNET	
Prénoms		Anthony	
Adresse	Rue	26 Rue des Terriers	
	Code postal et ville	27470	SERQUIGNY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BEAUME	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	3 Rue Léon Puel	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LOYEN	
Prénoms		Karine	
Adresse	Rue	4 Impasse des Places	
	Code postal et ville	27500	PONT-AUDEMER
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		HN/CV - AM 1871 BPI	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0211991	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TRIBALLIER	
Prénoms		Karine	
Adresse	Rue	10, chemin du Bois d'Alençon	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SILAGY	
Prénoms		David	
Adresse	Rue	6, rue du 19 mars 1962	
	Code postal et ville	27000	EVREUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris-la-Défense, le 26 septembre 2002 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.